

06.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-364429
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-364429]

出願人 東洋インキ製造株式会社
Applicant(s):

REC'D 26 NOV 2004

WFO

PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋

出証番号 出証特2004-3102369

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00367
【提出日】 平成15年10月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01G 49/06
C08K 9/04
C08K 9/06

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内
【氏名】 沢田 誠司

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内
【氏名】 小林 賢一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内
【氏名】 鈴木 淳一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内
【氏名】 小出 昌史

【特許出願人】
【識別番号】 000222118
【氏名又は名称】 東洋インキ製造株式会社
【代表者】 佐久間 国雄

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015059
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆された表面処理 α -酸化第二鉄。

【請求項 2】

多価アルコール及びオルガノポリシロキサンが、全体に対してそれぞれ 0.01～10 重量%である請求項 1 に記載の表面処理 α -酸化第二鉄。

【請求項 3】

多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンである請求項 1 または 2 に記載の表面処理 α -酸化第二鉄。

【請求項 4】

オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンである請求項 1 または 2 に記載の表面処理 α -酸化第二鉄。

【請求項 5】

α -酸化第二鉄の表面を多価アルコールで被覆した後、オルガノポリシロキサンで被覆する表面処理 α -酸化第二鉄の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】表面処理 α -酸化第二鉄及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散性、紫外線遮蔽性、透明性に優れた α -酸化第二鉄及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非針状性の α -酸化第二鉄は、従来、赤色顔料や防錆顔料等として、種々の分野において広く用いられており、通常、その平均粒子径は、隠蔽力の点から $0.1\mu\text{m}$ より大きい。一方、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものも、透明性の点から特殊な用途に用いられているが、近年、紫外線吸収剤等の機能性材料として、用途が拡大しつつある。

【0003】

一般に、粒子の特性として、粒子が小さくなるに従って表面エネルギーが増大する。すなわち、粒子は相互に凝集しやすくなる。そして、その凝集した複数の粒子をそれぞれ分散させるためには、多大なエネルギーを必要とする。また、分散させても再凝集する性質が強い。特に粒子径が $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲にある超微細粒子はその傾向が著しく大きい。

【0004】

一方、熱可塑性樹脂は安価であるため、フィルム、中空成形体等の各種成形物に使用されている。このような熱可塑性樹脂成形物に、紫外線遮蔽能を持たせるために平均粒子径の小さい酸化鉄を配合した技術が開示されている（特許文献1）。しかし、微粒子酸化鉄は熱凝集性が高いため、熱可塑性樹脂と熔融混練して熱可塑性樹脂成形物を製造する際の熱加工工程において凝集が起り分散性低下、ブツ発生により外観不良が発生していた。

また、比較的凝集しにくい α -酸化第二鉄粒子についての技術も開示されている（特許文献2）が、これを熱可塑性樹脂と熔融混練して熱可塑性樹脂成形物を製造しても、 α -酸化第二鉄の熱凝集は抑制できなかった。

一方、無機粒子の表面に多価アルコールまたはオルガノポリシロキサンを被覆することにより分散性を向上させる技術が開示されている（特許文献3、4）が、熱可塑性樹脂成形物としたときに、充分満足のいく透明性が得られなかった。

【特許文献1】特公平5-81623号公報

【特許文献2】特開平8-59398号公報

【特許文献3】特開2002-173579号公報

【特許文献4】特開2002-220540号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、分散性に優れ、波長 420nm 以下の紫外線を 98% 以上遮蔽し、かつ透明性に優れた α -酸化第二鉄を得ることを目的とする。特に、熱可塑性樹脂と熔融混練して得られる熱可塑性樹脂成形物において分散性、波長 420nm 以下の紫外線を 98% 以上遮蔽し、かつ透明性に優れる α -酸化第二鉄を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の第1の発明は、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆された表面処理 α -酸化第二鉄である。

【0007】

第2の発明は、多価アルコール及びオルガノポリシロキサンが、全体に対してそれぞれ $0.01\sim 10$ 重量%である第1の発明に記載の表面処理 α -酸化第二鉄である。

【0008】

第3の発明は、多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタ

ンである第1または第2の発明に記載の α -酸化第二鉄である。

【0009】

第4の発明は、オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンである第1または第2の発明に記載の α -酸化第二鉄である。

【0010】

第5の発明は、 α -酸化第二鉄の表面を多価アルコールで被覆した後、オルガノポリシロキサンで被覆して得られる表面処理 α -酸化第二鉄の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の表面処理 α -酸化第二鉄は、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆されているので、分散性が良好である。

【0012】

また、多価アルコール及びオルガノポリシロキサンが、全体に対してそれぞれ0.01～10重量%なので、表面処理 α -酸化第二鉄の分散性が更に良好である。

【0013】

また、多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンなので、分散性が更に良好である。

【0014】

また、オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンなので、分散性が更に良好である。

【0015】

本発明の表面処理 α -酸化第二鉄の製造方法は、 α -酸化第二鉄の表面を多価アルコールで被覆した後、オルガノポリシロキサンで被覆するので、 α -酸化第二鉄の表面処理が良好に行われる。よって、分散性が良好な表面処理 α -酸化第二鉄が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明で用いられる α -酸化第二鉄の形状は非針状である。ここで非針状とは、電子顕微鏡観察による短径と長径の比（短径／長径）が0.3～1.0の範囲をいう。分散性、透明性が良好な成形物を得るためには、真球状（短径／長径＝1.0）が最も好ましい。

【0017】

本発明で用いられる α -酸化第二鉄の平均粒子径は0.01～0.06 μ mである。好ましくは0.03～0.05 μ mである。平均粒子径が0.01 μ m未満の場合は粒子凝集、分散不良が発生し透明性が不十分な傾向があり、0.06 μ mを超える場合は透明性の低下が生じる傾向がある。ここで平均粒子径とは、短径、長径の平均を粒径として粒度分布の最大値を示した値をいう。

【0018】

本発明において、 α -酸化第二鉄の表面処理剤として多価アルコールとオルガノポリシロキサンが共に用いられる。

【0019】

多価アルコールによる α -酸化第二鉄の表面処理は、粒子表面の低極性化及び粒子の再凝集防止を目的とする。

【0020】

多価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール等のアルキレングリコールやジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、イノシトール、ポリビニルアルコール等の多価アルコールが挙げられる。好ましくはトリメチロールプロパン（TMP）、トリメチロールエタン（TME）が挙げられる。これらの多価アルコールは一種類、

または二種類以上混合して使用できる。

【0021】

表面処理 α -酸化第二鉄における多価アルコールの量は、0.01～10重量%が好ましい。10重量%を越えると経済性がない上、製造工程中に多価アルコール自体の分解等によって臭気、発煙が発生し易い傾向がある。0.01重量%未満では α -酸化第二鉄表面における多価アルコール被覆量が充分でなく分散不良の傾向がある。更に好ましくは0.1～2重量%、特に好ましくは0.5～1重量%である。

【0022】

オルガノポリシロキサンによる α -酸化第二鉄の表面処理は、粒子表面の疎水化、粒子と樹脂との濡れ性の向上、樹脂分子量低下の抑制し、物性の保持を目的とする。

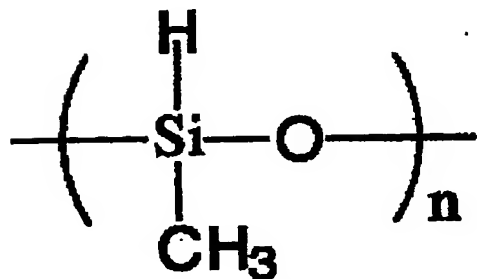
【0023】

オルガノポリシロキサンの具体例としてはジメチルポリシロキサンやメチル水素ポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、及び各種変性ポリシロキサン等のポリジメチルシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、エーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等を用いることができる。これらのオルガノポリシロキサンは1種類、または2種類以上混合して使用できる。メチル水素ポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンが好ましい。

また、上記例示したメチル水素ポリシロキサンは、下記式で表されるものが望ましい。

【0024】

【化1】



(式中 n は正の整数を表し、12以下であることが好ましい。)

【0025】

表面処理 α -酸化第二鉄におけるオルガノポリシロキサンの量は、0.01～10重量%が好ましい。10重量%を越えると製造工程中にオルガノポリシロキサン自体の分解等が生じる傾向がある。0.01重量%未満では α -酸化第二鉄表面におけるオルガノポリシロキサン被覆量が充分でなく分散不良の傾向がある。更に好ましくは0.1～2重量%、特に好ましくは0.5～1重量%である。

【0026】

上記表面処理剤で α -酸化第二鉄を被覆する方法は、湿式処理または乾式処理等の公知の方法を利用することができる。

湿式処理は、水またはエタノール等アルコールの極性溶媒中に、 α -酸化第二鉄と表面処理剤を加え浸漬し、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高剪断力混合機を用いて均一に混合した後、溶媒を蒸散、乾燥させて除去する方法や、溶剤に表面処理剤を分散または溶解させたものを α -酸化第二鉄に噴霧してから溶剤を除去、乾燥する方法、或いは表面処理剤を液状に溶解して α -酸化第二鉄に混和させる方法等がある。

湿式処理においては、表面処理中または処理後に α -酸化第二鉄粒子の加熱乾燥工程があると、水分吸着等による含水量が大きく低減できるので好ましい。

【0027】

また、乾式処理は、 α -酸化第二鉄をマイクロナイザー、ジェットミル等の流体エネルギー粉砕機やスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の攪拌機で粉砕する際に、表面処理剤を添加する。前記流体エネルギー粉砕機における流体として通常は圧縮空気、加熱圧縮空気、スチーム等が用いられる。また、多価アルコールが常温で固体の場合は、溶媒に

溶解させた多価アルコール溶液を上記処理工程に使用すればよい。例えば、トリメチロールエタンのエタノール溶液や水エタノール（1：1）溶液等が挙げられる。

【0028】

α -酸化第二鉄の表面処理において、多価アルコールによる被覆は湿式処理で、オルガノポリシロキサンによる被覆は乾式処理が好ましい。また、表面処理後に、エアーミル等を用いて表面処理工程により凝集した粒子を強解砕すると分散性が更に向上できる。

α -酸化第二鉄の表面処理は、多価アルコールとオルガノポリシロキサン同時でも良いし、または、最初にオルガノポリシロキサン、次に多価アルコールでも良い。

【0029】

また、 α -酸化第二鉄の粒子凝集の原因のひとつとして水分が挙げられる。 α -酸化第二鉄の粒子表面は比較的親水性が高いので、最初に多価アルコールで粒子表面の親水基を被覆処理することにより、その後の工程における水分吸着を防ぐ効果がある。また、多価アルコール処理後の α -酸化第二鉄は加熱乾燥することにより、水分吸着等による含水量を大きく低減することができる。

【0030】

多価アルコール処理後の α -酸化第二鉄を、疎水性のオルガノポリシロキサンで被覆すると、粒子の再凝集が抑制され分散性が良好な表面処理 α -酸化第二鉄が得られる。

また、上記表面処理 α -酸化第二鉄は、ポリエステル等の熱可塑性樹脂と熔融混練する工程においても熱凝集が抑制されるので、熱可塑性樹脂成形物中に良好に分散され、成形物における透明性の向上に優れる。

更に、上記表面処理 α -酸化第二鉄の表面水分量が少ないと、加水分解等熱可塑性樹脂への悪影響を抑制できるので好ましい。水分量0.3%未満がより好ましい。

【0031】

尚、上記表面処理剤の被覆量は、所定の被覆量となるように公知の方法で、 α -酸化第二鉄の処理重量と表面処理剤の供給濃度または供給流量を変化させることにより調整することができる。

【実施例1】

【0032】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、重量%とは単に%、重量部とは単に部という。尚、添加する表面処理剤は所定の被覆量となるように、公知の方法で酸化鉄の処理重量と処理剤の供給濃度または供給流量を変化させることにより調整した。

【0033】

<表面処理 α -酸化第二鉄の製造>

表1に示すように、 α -酸化第二鉄を表面処理剤で被覆した。

【実施例1】

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を0.5%被覆するようにTMPを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥させて、TMPが0.5%被覆された α -酸化第二鉄粒子を得た。

次いで、上記 α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を0.5%被覆するように、メチル水素ポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕し、TMPが0.5%かつメチル水素ポリシロキサンが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄（I）を得た。

【0034】

【実施例2】

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を1.0%被覆するようにTMEを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥させて、TMEが1.0%被覆された α -酸化第二鉄粒子を得た。

次いで、上記 α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を1.0%被覆するように、メチル水素ポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕

し、TMEが1.0%かつメチル水素ポリシロキサンが1.0%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(II)を得た。

【0035】

[実施例3]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を0.5%被覆するようにTMEを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥させて、TMEが0.5%被覆された α -酸化第二鉄粒子を得た。

次いで、上記 α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を0.5%被覆するように、ジメチルメチルポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕し、TMEが0.5%かつジメチルポリシロキサンが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(III)を得た。

【0036】

[実施例4]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を1.0%被覆するようにTMPを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥させて、TMPが1.0%被覆された α -酸化第二鉄粒子を得た。

次いで、上記 α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を1.0%被覆するように、ジメチルポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕し、TMPが1.0%かつジメチルポリシロキサンが1.0%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(IV)を得た。

【0037】

[比較例1]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄を、表面処理剤を添加せずにアトマイザーで粉碎し、 α -酸化第二鉄(V)を得た。

【0038】

[比較例2]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を0.5%被覆するようにTMPを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥、エアーミルにて強解砕し、TMPが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(VI)を得た。

【0039】

[比較例3]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子の水スラリーに、粒子を0.5%被覆するようにTMEを添加、浸漬した。その後、スプレードライヤーで乾燥、エアーミルにて強解砕し、TMEが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(VII)を得た。

【0040】

[比較例4]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を0.5%被覆するようにメチル水素ポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕し、メチル水素ポリシロキサンが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(VIII)を得た。

【0041】

[比較例5]

粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9の α -酸化第二鉄粒子をスーパーミキサーで攪拌しながら、粒子を0.5%被覆するようにジメチルポリシロキサンを滴下した。その後、エアーミルにて強解砕し、ジメチルポリシロキサンが0.5%被覆された表面処理 α -酸化第二鉄(IX)を得た。

【0042】

【表1】

表1

	表面処理剤	被覆量(%)
実施例1	TMP	0.5
	メチル水素ポリシロキサン	0.5
実施例2	TME	1
	メチル水素ポリシロキサン	1
実施例3	TME	0.5
	ジメチルポリシロキサン	0.5
実施例4	TMP	1
	ジメチルポリシロキサン	1
比較例1	なし	0
比較例2	TMP	0.5
比較例3	TME	0.5
比較例4	メチル水素ポリシロキサン	0.5
比較例5	ジメチルポリシロキサン	0.5

【0043】

<熱可塑性樹脂成形物の製造>

得られた表面処理 α -酸化第二鉄 50 部に 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム (大日化学工業 (株) 製) 50 部を添加し、スーパーフローターで混合してドライカラーを作製した。

160℃4時間乾燥したポリエチレンテレフタレート (ミツイペット SA-135) 99.52 部と上記ドライカラー 0.48 部とをタンブリングし、東芝射出成形機 (IS100) で 0.3mm 厚のプレートを作成した。

【0044】

<評価試験>

熱可塑性樹脂成形物における α -酸化第二鉄の分散性、及び成形物における透明性、UV 光線遮蔽性の試験を行い、結果を表 2 に示した。

【0045】

[分散性]

プレートを光学顕微鏡 ($\times 100$) にて観察し、最悪視野について ISO-DIS11420 の級数表に基づき級数化し、以下の基準で評価した。

- ◎: 2 未満
- : 3 未満
- △: 3 以上
- ×: 4 以上

【0046】

[透明性]

ガードナー社製ヘイズ・ガード・プラスを用い、プレートのヘイズ値を測定し、以下の基準で評価した。値が少ない方が透明性が高い。

- ◎: 3 未満
- : 5 未満
- △: 7 未満
- ×: 7 以上

【0047】

[UV 遮蔽性]

島津製作所製 UV-265FW を用い、プレートにおける 420nm 以下の紫外線領域

の光線透過率を測定し、以下の基準で評価した。

◎：光線透過率 1 % 未満（光線遮蔽率 99 % 以上）

○：光線透過率 2 % 未満（光線遮蔽率 98 % 以上）

△：光線透過率 3 % 未満（光線遮蔽率 97 % 以上）

×：光線透過率 3 % 以上（光線遮蔽率 97 % 未満）

【0048】

【表 2】

表 2

	分散性	透明性	紫外線遮蔽性
実施例 1	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎
実施例 4	◎	◎	◎
比較例 1	×	×	△
比較例 2	○	○	○
比較例 3	○	○	○
比較例 4	△	△	○
比較例 5	△	△	○

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の表面処理 α -酸化第二鉄は、紫外線領域における光線遮断性を有するだけでなく分散性に優れているので、これを含有した熱可塑性樹脂成形物は透明性に優れる。よって、包装内容物が目視可能であるとともに紫外線による悪影響を抑制できるので、食品包装、化粧品包装容器等のガラス瓶の代替用途にも適用できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 分散性、透明性、紫外線遮蔽性に優れる α -酸化第二鉄を提供すること。

【解決手段】 α -酸化第二鉄粒子の表面を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆されて得られる表面処理 α -酸化第二鉄。多価アルコール及びオルガノポリシロキサンが全体に対してそれぞれ 0.01～10 重量%である上記の表面処理 α -酸化第二鉄。多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンである上記の表面処理 α -酸化第二鉄。オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンである上記の表面処理 α -酸化第二鉄。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 4 4 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 1 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号

氏 名

東洋インキ製造株式会社